

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



Patentschriftenauslegestelle

(51)

Int. Cl. 2:

C 03 L 23/00

C 23/16

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 32 654 A 1

(11)

# Offenlegungsschrift 26 32 654

(21)

Aktenzeichen: P 26 32 654.5

(22)

Anmeldetag: 20. 7. 76

(43)

Offenlegungstag: 10. 2. 77

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

21. 7. 75 USA 597639

30. 4. 76 USA 679812

(54)

Bezeichnung:

Thermoplastische Vulkanisate von Olefinkautschuk und Polyolefinharzen

(71)

Anmelder:

Monsanto Co., St. Louis, Mo. (V.St.A.)

(74)

Vertreter:

Berg, W.J., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Stapf, O., Dipl.-Ing.;  
Schwabe, H.-G., Dipl.-Ing.;  
Sandmair, K., Dipl.-Chem. Dr.jur. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

(72)

Erfinder:

Coran, Aubert Yaucher; Das, Balbhadra;  
Patel, Raman Purushottamdas; Akron, Ohio (V.St.A.)

DT 26 32 654 A 1



DR. BERG DIPL.-ING. STAPF  
PL.-ING. SCHWABE DR. D. ANDMAIR

PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 86, POSTFACH 860245

2632654

Dr. Berg Dipl.-Ing. Stapf und Partner, 8 München 86, P. O. Box 860245

Ihr Zeichen  
Your ref.

Unser Zeichen  
Our ref.

8 MÜNCHEN 80  
Mauerkircherstraße 45

20. JULI 1971

Anwaltsakte 27 119

Be/Ro

Monsanto Company  
St. Louis / USA

---

"Thermoplastische Vulkanisate von Olefinkautschuk  
und Polyolefinharzen"

---

Diese Erfindung betrifft thermoplastische Zubereitungen  
und im besonderen thermoplastische Zubereitungen, die Ge-  
mische von Polyolefinharz und vollständig vulkanisiertem  
Monoolefinmischpolymerisat kautschuk enthalten und haupt-  
sächlich elastomere thermoplastische Zubereitungen.

43-51-0970A-AT

-2-

609886/1160

☎ (089) 988272  
987043  
983310

Telegramme: BERGSTAPFPATENT München  
TELEX: 0524560 BERG d

Banken: Bayerische Vereinsbank München 453 100  
Hypo-Bank München 389 2623  
Postscheck München 653 43-808

Thermoplaste sind Zubereitungen, die mittels Preßverfahren oder sonstwie verformt und bei Temperaturen über ihrem Schmelz- oder Erweichungspunkt wieder verarbeitet werden können. Thermoplastische Elastomeren sind Materialien, die sowohl thermoplastische als auch elastomere Eigenschaften aufweisen, d.h. die Materialien verhalten sich wie Thermoplaste, haben aber die physikalischen Eigenschaften wie Elastomere. Geformte Gegenstände können aus thermoplastischen Elastomeren mittels Strangpreßverfahren, Spritzgußverfahren oder durch Formpressen gebildet werden, ohne die zeitraubende Vulkanisationsstufe, die bei herkömmlichen Vulkanisaten erforderlich ist. Die Einsparung an Zeit, die zur Bewirkung der Vulkanisation erforderlich ist, schafft bedeutende Fertigungsvorteile. Weiterhin können die thermoplastischen Elastomeren ohne Regnerierung wieder verarbeitet werden und weiterhin können viele Thermoplaste thermisch verschweißt werden.

Blockmischpolymerisate, die wechselnd "harte" und "weiche" Segmente innerhalb der Mischpolymerisatkette aufweisen, bilden eine allgemein bekannte Klasse von thermoplastischen Elastomeren. Andere Klassen von thermoplastischen Elastomeren, die von billigen und leicht zur Verfügung stehenden Rohmaterialien abstammen, umfassen thermoplastische Gemische von teilvulkanisiertem Monoolefinmischpolymerisatkautschuk und Polyolefinharz und dynamisch teilvulkanisierten Gemischen von Monoolefinmischpolymerisatkautschuk und

Polyolefinharz, siehe W. K. Fischer, US-Patentschriften 3.758.643 und 3.806.558. Produkte, die die Eigenschaften als Thermoplaste aufweisen, werden dann erhalten, wenn die Bedingungen so gesteuert werden, daß man nur eine Teilverulkanisation erhält. Obgleich die Teilverulkanisation die Festigkeit des Produkts erhöhen kann, ist die Zugfestigkeit aber dennoch so niedrig, daß mögliche Verwendungen für diese Materialien begrenzt sind. Die vorliegende Erfindung umfaßt Vulkanisate mit wesentlich erhöhter Festigkeit, die aber dennoch thermoplastisch sind.

Es wurden nunmehr Zubereitungen gefunden, die Gemische von Polyolefinharz und Monoolefinmischpolymerisatkautschuk enthalten, wobei sie dadurch gekennzeichnet sind, daß der Kautschuk vollständig vulkanisiert ist, daß aber die Gemische dennoch als Thermoplaste verarbeitbar bleiben und verbesserte physikalische Eigenschaften aufweisen im Vergleich zu den bisher bekannten nicht-vulkanisierten oder teilverulkanisierten Gemischen. Gemische, in denen der Kautschuk vulkanisiert ist, werden hier als Vulkanisate bezeichnet. Es wurde festgestellt, daß wenn der Anteil Harz in dem Gemisch über bestimmten kritischen Grenzen liegt, die sich etwas mit dem jeweiligen Harz, dem Kautschuk und den ausgewählten Mitteln zum Compounden ändern, die vollständig vulkanisierten Zubereitungen dennoch thermoplastisch sind. Die Gemische, aus denen die thermoplastischen Vulkanisate der Erfindung hergestellt werden, enthalten etwa 25-95 Gew. %

Harz und etwa 75 - 5 Gew.% Kautschuk. Entsprechend bestimmten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist der Anteil Kautschuk ausreichend hoch, daß die thermoplastischen Vulkanisate Elastomere sind.

Die thermoplastischen Elastomere nach dieser Erfindung sind vollständig ausgehärtete bzw. vulkanisierte Vulkanisate von Zubereitungen, die Gemische enthalten von (a) 25 - 75 Gew.% thermoplastischem Polyolefinharz und (b) etwa 75 - 25 Gew.% Monoolefinmischpolymerisatkautschuk. Ein bevorzugtes Elastomer enthält das Vulkanisat eines Gemischs von 30 - 70 Gew.% Harz und 70 - 30 Gew.% Kautschuk. Solche vollständig vulkanisierten Vulkanisate sind als Thermoplaste verarbeitbar, obgleich sie bis zu einem Punkt vernetzt sind, wo die Kautschukanteile nahezu vollständig in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Andere Bestandteile können vorhanden sein. Tatsächlich ist es ein Gegenstand der Erfindung, daß ölextendierte Vulkanisate mit den hier beschriebenen verbesserten Festigkeitseigenschaften hergestellt werden können. Zur Herstellung der ölextendierten Vulkanisate ist ein Verhältnis von etwa 35 bis 65 % Harz und etwa 65 bis 35 % Kautschuk wünschenswert. Ob Öl extendiert oder nicht, die völlig vulkanisierten Produkte sind als Thermoplaste verarbeitbar.

Das geeignete Verfahren zur Bewertung des Vulkanisations-



zustandes wird von den jeweiligen in den Gemischen vorhandenen Bestandteilen abhängen. In diesem Zusammenhang ist die im wesentlichen vollständige Gelierung von beispielsweise 96 % oder mehr nicht immer ein notwendiges Kriterium für ein völlig vulkanisiertes Produkt, wegen der Unterschiede hinsichtlich des Molekulargewichts, der Molekulargewichtsverteilung und anderer Variablen für die verschiedenen Monoolefinmischpolymerisat-Kautschukarten, die die Gelbestimmung unabhängig von der Vernetzungsdichte beeinflussen. Die Bestimmung der Vernetzungsdichte von Kautschuk bzw. Gummi ist ein anderes Verfahren zur Bestimmung des Vulkanisationszustandes der Vulkanisate, doch muß dieser indirekt bestimmt werden, weil die Gegenwart des Harzes die Bestimmung beeinträchtigt. Es wird demgemäß der gleiche Kautschuk, wie er in dem Gemisch vorhanden ist, unter Bedingungen im Hinblick auf Zeit, Temperatur und Menge Vulkanisationsmittel so behandelt, daß man ein völlig vulkanisiertes Produkt erhält, wie dies durch seine Vernetzungsdichte ausgewiesen wird und eine solche Vernetzungsdichte wird dem ähnlich behandelten Gemisch zugeschrieben. Im allgemeinen ist eine Vernetzungsdichte von etwa  $7 \times 10^{-5}$  oder mehr Mol (Anzahl der Vernetzungen geteilt durch die Avogadro-Zahl) pro mm Kautschuk kennzeichnend für Werte, die für einen vollständig vulkanisierten Monoolefinmischpolymerisatkautschuk angegeben werden. Die hervorragende Wirkung der völligen Vulkanisation der Zubereitung ist die sehr

wesentliche Verbesserung der Zugfestigkeit und diese dient als ein geeigneter Maßstab für ein vollständig vulkanisiertes Produkt, der in unmittelbarer Beziehung zu seiner praktischen Verwendung steht. Im einzelnen sind die elastomeren Vulkanisate der Erfindung völlig vulkanisiert, wie sich dies durch eine Zug- bzw. Zerreißfestigkeit darstellt, die um etwa  $60 \text{ kg/cm}^2$ , vorzugsweise  $100 \text{ kg/cm}^2$  größer ist als die des nicht vulkanisierten Gemischs. Überraschenderweise sind elastomere Vulkanisate mit derart hoher Festigkeit noch thermoplastisch im Gegensatz zu den hitzehärtbaren bzw. hitzegehärteten Elastomeren.

Vulkanisierbare Kautschukarten, obgleich thermoplastisch im nicht vulkanisierten Zustand, werden normalerweise als hitzehärtbare Materialien klassifiziert, da sie in dem nicht umkehrbaren Verfahren der Hitزهärtung zu einem nicht verarbeitbaren Zustand unterliegen. Die Produkte der vorliegenden Erfindung sind, obgleich verarbeitbar, Vulkanisate, weil sie hergestellt werden können aus Gemischen von Kautschuk und Harz, die behandelt werden mit Vulkanisationsmitteln in Mengen und unter Zeit- und Temperaturbedingungen, von denen bekannt ist, daß sie völlig vulkanisierte Produkte bei statischen Vulkanisationen des Kautschuks in Formen liefern, und tatsächlich unterliegt der Kautschuk der Gelierung in einem Ausmaß der für einen solchen Vulkanisationszustand charakteristisch ist. Der Hitze-

härtungszustand kann in den Zubereitungen der Erfindung durch gleichzeitiges Kneten und Vulkanisieren der Gemische vermieden werden. Es können daher thermoplastische Vulkanisate der Erfindung dadurch hergestellt werden, daß man ein Gemisch von Olefinmischpolymerisatkautschuk, Polyolefinharz und Härtungsmitteln mischt, dann das Gemisch bei Vulkanisationstemperatur knetet, bis die Vulkanisation beendet ist, wobei man eine herkömmliche Knetvorrichtung, beispielsweise einen Banbury-Mischer, Brabender-Mischer oder bestimmte Mischextrudiervorrichtungen verwendet.

Die Bestandteile ohne Härtungsmittel werden bei einer Temperatur gemischt, die ausreichend ist, das Polyolefinharz zu erweichen oder zweckmäßiger, bei einer Temperatur über seinem Schmelzpunkt gemischt, wenn das Harz bei gewöhnlichen Temperaturen kristallin ist. Nachdem das Harz und der Kautschuk innig gemischt sind, wird das Vulkanisationsmittel zugegeben. Erhitzen und Kneten bei Vulkanisationstemperaturen sind im allgemeinen ausreichend, die Vulkanisationsreaktion in wenigen Minuten oder noch weniger ablaufen zu lassen, wobei jedoch, wenn kürzere Vulkanisationszeiten gewünscht werden, höhere Temperaturen verwendet werden können. Ein geeigneter Bereich für Vulkanisationstemperaturen ist etwa die Schmelztemperatur des Polyolefinharzes (etwa 120°C im Falle von Polyäthylen und etwa 175°C im Falle von Polypropylen) bis 250°C oder mehr; typischerweise ein Be-

reich von etwa 150 bis 225°C. Ein bevorzugter Bereich für Vulkanisationstemperaturen ist etwa 180 bis etwa 200°C. Um thermoplastische Vulkanisate zu erhalten, ist es wesentlich, daß das Mischen ohne Unterbrechung fortgesetzt wird, bis die Vulkanisation abgelaufen ist. Wenn eine bedeutende Vulkanisation eintritt nachdem das Mischen eingestellt wurde, kann ein hitzegehärtetes, nicht verarbeitbares Vulkanisat erhalten werden.

Darüberhinaus sind die durch das oben beschriebene dynamische Vulkanisationsverfahren erhaltenen jeweiligen Ergebnisse eine Funktion des jeweils ausgewählten Kautschukvulkanisationssystems. Die herkömmlicherweise verwendeten Vulkanisationsmittel und Vulkanisationsmittelsysteme sind zur Vulkanisierung von Olefinkautschukarten zur Herstellung der verbesserten Thermoplaste der Erfindung verwendbar, aber es scheint, daß es bisher nicht bekannt war, daß einige Vulkanisationsmittel, im besonderen bestimmte Peroxide, die Polyolefinharze während dem dynamischen Vulkanisieren in einem solchen Ausmaß abbauen können, daß die gewünschten Ergebnisse nicht erzielt werden. Ähnlicherweise bilden, obgleich Monoolefinmischpolymerisat-Kautschukarten, die im Handel erhältlich sind, zur Herstellung der verbesserten Thermoplaste verwendbar sind, Kautschukarten mit enger Molekulargewichtsverteilung thermoplastische Vulkanisate mit verbesserten Festigkeitseigenschaften im Vergleich

zu Olefinmischpolymerisat-Kautschukarten, die weniger leistungsfähige Netzstrukturen in dem Vulkanisationsverfahren bilden. Die Polydispersitätswerte (Massenmittelwert des Molekulargewichts geteilt durch Zahlenmittelwert des Molekulargewichts) von weniger als etwa 3,5 und insbesondere weniger als 3,0 oder 2,6, sind für den Monoolefinmischpolymerisatkautschuk erwünscht. Darüberhinaus ist die Gegenwart von wenigstens etwa 25 Gew.% Polyolefinharz in dem Gemisch für die gleichbleibende Herstellung von verarbeitbaren thermoplastischen Elastomeren erforderlich. Es ist daher möglich, nicht verarbeitbare dynamisch vulkanisierte Vulkanisate, sogar bevor die vollkommene Gelierung erfolgt ist, zu erhalten oder nur geringe Verbesserungen hinsichtlich der Zugfestigkeit durch die Vulkanisation zu erhalten. Es darf aber angenommen werden, daß niemand ein nicht brauchbares Ergebnis zu erreichen wünscht, und sich von der Tatsache abbringen läßt, daß es sich um das Zusammenwirken von Variablen handelt, deren Einfluß auf das Ergebnis noch unvollständig bekannt ist. Weniger einfache Versuche durch den Fachmann unter Verwendung verfügbarer Kautschukarten und Vulkanisationsmittelsysteme werden ausreichend sein, um ihre Anwendbarkeit zur Herstellung der verbesserten Produkte dieser Erfindung zu bestimmen.

Die neuen Produkte sind insgesamt verarbeitbar in einem Innenmischer zu Produkten, die, nach Überführen bei Tempe-

raturen über den Erweichungs-oder Kristallisationspunkten der Harzphasen auf rotierende Walzen einer Kautschukmühle, kontinuierliche Felle (flächiges Halbzeug) bilden. Die Felle sind wiederverarbeitbar in dem Innenmischer, in dem sie nach Erreichen von Temperaturen über den Erweichungs-oder Schmelzpunkten der Harzphasen erneut zu dem plastischen Zustand (geschmolzenen Zustand der Harzphase) überführt werden, wobei jedoch nach Durchlaufen des geschmolzenen Produkts durch die Walzen in der Kautschukmühle, sich erneut eine kontinuierliche Folie bzw. Halbzeug bildet. In dem vorausbezeichneten Sinne soll hier "verarbeitbar" verstanden werden.

Sofern die Bestimmung von extrahierbaren Materialien ein geeigneter Maßstab des Vulkanisationszustandes ist, werden die verbesserten thermoplastischen Vulkanisate durch Vulkanisieren der Gemische bis zu einem Ausmaß hergestellt, daß das Vulkanisat nicht mehr als etwa 3 Gew.% in Cyclohexan bei 23°C extrahierbaren Kautschuk und vorzugsweise weniger als etwa 2 Gew.% in Cyclohexan bei 23°C extrahierbaren Kautschuk enthält. Im allgemeinen sind die Eigenschaften umso besser, je weniger extrahierbarer Kautschuk vorhanden ist und es werden noch mehr Vulkanisate bevorzugt, die im wesentlichen keinen extrahierbaren Kautschuk (weniger als 0,5 Gew.%) in Cyclohexan bei 23°C aufweisen. Der Gelgehalt, hier bezeichnet als Prozent Gel, wird bestimmt nach dem Verfahren der US-Patentschrift 3.203.937,

bei dem man die Menge von unlöslichem Polymerisat dadurch bestimmt, daß man die Probe 48 Stunden in Cyclohexan bei 23°C einweicht und den trockenen Rückstand wiegt, wobei man geeignete Korrekturen, je nach der Kenntnis der Zubereitung, vornimmt. Es werden daher korrigierte Anfangs- und Endgewichte verwendet, wozu man von dem Anfangsgewicht das Gewicht der in Cyclohexan löslichen Komponenten, anderen als Kautschuk, wie Extenderölen, Weichmachern und Komponenten, die das Harz in Cyclohexan löslichmachen, subtrahiert. Irgendwelche unlöslichen Pigmente, Füllstoffe usw. werden sowohl von den Anfangs- als auch Endgewichten subtrahiert.

Zur Verwendung der Vernetzungsdichte als Maßstab des Vulkanisierungszustandes, der die verbesserten thermoplastischen Vulkanisate kennzeichnet, werden die Gemische bis zu einem solchen Ausmaß vulkanisiert, der der Vulkanisation des gleichen Monoolefinmischpolymerisatkautschuks wie in dem Gemisch bei statischer Vulkanisation unter Druck in einer Form mit gleichen Mengen des gleichen Vulkanisationsmittels wie in dem Gemisch und unter gleichen Bedingungen von Zeit und Temperatur entspricht, daß man eine Vernetzungsdichte erhält, die größer ist als etwa  $7 \times 10^{-5}$  Mol pro ml Kautschuk und vorzugsweise größer ist als etwa  $1 \times 10^{-4}$  Mol/ml Kautschuk. Das Gemisch wird dann unter ähnlichen Bedingungen mit der gleichen Menge Vulkanisationsmit-

tel, bezogen auf den Kautschukgehalt des Gemischs, wie er für den Kautschuk allein erforderlich war, dynamisch vulkanisiert. Die so bestimmte Vernetzungsdichte kann als Maßstab des Ausmaßes der Vulkanisation, die die verbesserten Thermoplaste liefert, angesehen werden. Es darf jedoch aus der Tatsache, daß die Menge Vulkanisationsmittel auf den Kautschukgehalt des Gemischs bezogen wird und daß es die Menge ist, die neben dem Kautschuk, bei alleiniger Verwendung, die vorausbezeichnete Vernetzungsdichte gibt, nicht geschlossen werden, daß das Vulkanisationsmittel nicht mit dem Harz reagiert oder daß keine Reaktion zwischen Harz und Kautschuk eintritt. Es können hier sehr bedeutende komplizierte Reaktionen, jedoch in begrenztem Ausmaß, eintreten. Es wird jedoch die Annahme, daß die Vernetzungsdichte, die wie hier beschrieben, bestimmt wird, eine brauchbare Annäherung an die Vernetzungsdichte der thermoplastischen Vulkanisate bildet, durch die thermoplastischen Eigenschaften und durch die Tatsachen bestätigt, daß ein großer Teil des Harzes aus dem Vulkanisat durch Lösungsmittlextraktion bei hohen Temperaturen entfernt werden kann, beispielsweise durch Extraktion mit Decalin in der Siedehitze.

Die Vernetzungsdichte von Kautschuk wird bestimmt nach der Flory-Rehner-Gleichung, J. Rubber Chem. and Tech., 30, Seite 929. Der Huggins-Löslichkeitsparameter für Cyclohexan, der in der Berechnung verwendet wird, ist 0,315, entsprechend



Holly, J. Rubber Chem. and Tech., 39, 1455. Die Vernetzungsdichte entspricht der Hälfte der Netzstrukturketten-dichte, bestimmt ohne das Harz. Die Vernetzungsdichte der vulkanisierten Gemische ist daher nachfolgend so zu verstehen, daß sie sich auf den Wert bezieht, der bei dem gleichen Kautschuk wie in dem Gemisch in der beschriebenen Weise bestimmt wurde. Vulkanisate, die besonders bevorzugt werden, entsprechen den beiden voraus beschriebenen Maßstäben des Vulkanisationszustandes, nämlich durch Bestimmung der Vernetzungsdichte wie des Prozentgehalts in Cyclohexan extrahierbaren Kautschuks.

Geeigneter Monoolefinmischpolymerisatkautschuk enthält im wesentlichen nicht kristallines kautschukartiges Mischpolymerisat von zwei oder mehr alpha-Monoolefinen, die vorzugsweise mit wenigstens einem Polyen, gewöhnlich einem Dien, mischpolymerisiert sind. Jedoch kann ein gesättigter Monoolefinmischpolymerisatkautschuk, gewöhnlich "EPM"-Kautschuk bezeichnet, beispielsweise für Mischpolymerisate von Äthylen und Propylen verwendet werden. Zufriedenstellende Beispiele von ungesättigtem Monoolefinmischpolymerisatkautschuk gewöhnlich "EPDM"-Kautschuk bezeichnet, sind die Produkte aus der Polymerisation von Monomeren, die zwei Monoolefine gewöhnlich Äthylen und Propylen umfassen und eine geringen Menge nicht-konjugiertem Dien. Die geeigneten alpha-Monoolefine werden erläutert durch die Formel  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ , worin

R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen ist, wozu beispielsweise Äthylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 2-Methyl-1-propen, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 2,4,4-Trimethyl-1-penten, 5-Methyl-1-hexen, 1,4-Äthyl-1-hexen und andere gehören. Zu zufriedenstellenden nicht-konjugierten Dienen gehören geradkettige Diene wie 1,4-Hexadien, cyclische Diene wie Cyclooctadien und cyclische Diene mit Brückenbindung, wie Äthylidennorboren. Qualitäten von EPM- und EPDM-Kautschukarten, die für die Durchführung dieser Erfindung geeignet sind, sind im Handel erhältlich; siehe Rubber World Blue Book, Ausgabe 1975, Materials and Compounding Ingredients für Rubber, Seiten 403, 406 - 410.

Zu geeigneten thermoplastischen Polyolefinharzen gehören kristalline, feste Produkte mit hohem Molekulargewicht aus der Polymerisation von einem oder mehreren Monoolefinen, entweder durch Hochdruck- oder Niederdruckverfahren. Zu Beispielen derartiger Harze gehören isotaktische und syndiotaktische Monnolefinpolymerisatharze, wobei typische Angehörige dieser Art im Handel erhältlich sind. Zu Beispielen von zufriedenstellenden Olefinen gehören Äthylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 2-Methyl-1-propen, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 5-Methyl-1-hexen und deren Gemische. Im Handel erhältliche thermoplastische Polyolefinharze und vorzugsweise Polyäthylen und Polypropylen können vorteilhafterweise bei der Durchführung der Er-

findung verwendet werden, wobei Polypropylen bevorzugt wird.

Es kann irgendein Vulkanisationsmittel oder Vulkanisationsmittelsystem, das zur Vulkanisation von Monoolefinkautschukarten geeignet ist, bei der Durchführung der Erfindung verwendet werden, beispielsweise Peroxid-, Azid-Vulkanisationsmittel und Schwefel-Vulkanisationsmittel mit Beschleuniger. Die Kombination eines Maleinimids mit Disulfidbeschleuniger kann verwendet werden. Hinsichtlich zufriedenstellender Vulkanisationsmittel und Vulkanisationssystemen wird auf die Spalten 3 - 4 der US-Patentschrift 3.806.558 hingewiesen, auf die hier Bezug genommen wird. Wie oben erläutert, werden ausreichende Mengen der Vulkanisationsmittel verwendet, um eine im wesentlichen vollständige Vulkanisation des Kautschuks zu erreichen, wobei man diese bestimmen kann durch die Erhöhung der Zugfestigkeit, durch die Vernetzungsdichte, durch den Solgehalt (Prozent extrahierbarer Kautschuk) oder deren Kombination. Peroxidvulkanisierungsmittel werden vorteilhafterweise in verringerten Mengen zusammen mit anderen Vulkanisationsmitteln, wie Schwefel oder Bismaleinimiden verwendet, wobei die Gesamtmenge der Vulkanisationsmittel ausreichend sein soll, den Kautschuk völlig zu vulkanisieren. Strahlung hoher Energie ist ebenso als Vulkanisierungsmittel verwendbar, wobei jedoch Vulkanisationssysteme, die Schwefel-Vulkanisierungsmittel enthalten, bevorzugt werden.

Die Eigenschaften der thermoplastischen Vulkanisate dieser Erfindung können entweder vor oder nach der Vulkanisation durch Zutaten modifiziert werden, die herkömmlich sind zum Kompounden von Monoolefinmischpolymerisatkautschuk Polyolefinharz und deren Gemische. Zu Beispielen derartiger Zutaten gehören Ruß, Siliciumdioxid, Titandioxid, gefärbte Pigmente, Ton, Zinkoxid, Stearinsäure, Beschleuniger, Vulkanisierungsmittel, Schwefel, Stabilisatoren, Antiabbaumittel, Verarbeitungshilfsmittel, Klebstoffe, Klebrigmacher, Weichmacher, Wachs, Vorvulkanisationsinhibitoren, diskontinuierliche Fasern, wie Holzcellulosefasern und Extenderöle. Die Zugabe von Ruß, Extenderöl oder von beiden vorzugsweise vor der dynamischen Vulkanisation, werden besonders empfohlen. Ruß verbessert die Zugfestigkeit und Extenderöl kann die Widerstandsfähigkeit gegenüber Aufquellen in Öl, die Wärmestabilität, Hysterese, Kosten und bleibende Verformung des thermoplastischen Vulkanisats verbessern. Aromatische, naphthenische und paraffinische Extenderöle sind zufriedenstellend. Die Zugabe von Extenderöl kann weiterhin die Verarbeitbarkeit verbessern. Hinsichtlich geeigneter Extenderöle wird auf Rubber World Blue Book, a.a.O., Seiten 145 - 190 Bezug genommen. Die Menge des zugegebenen Extenderöls hängt von den gewünschten Eigenschaften ab, wobei die obere Grenze abhängig ist von der Verträglichkeit des jeweiligen Öls und der Mischungsbestandteile, wobei die Grenze überschritten ist,

wenn ein übermäßiges Austreten des Extenderöls eintritt. Typischerweise werden 5 - 300 Gewichtsteile Extenderöl zu 100 Gewichtsteilen Gemisch Olefinkautschuk und Polyolefinharz zugegeben. Üblicherweise werden etwa 30 bis 250 Gewichtsteile Extenderöl zu 100 Gewichtsteilen in dem Gemisch vorhandenen Kautschuk zugegeben, wobei Mengen von etwa 70 bis 200 Gewichtsteile Extenderöl pro 100 Gewichtsteile Kautschuk bevorzugt werden. Typische Zugaben von Ruß umfassen etwa 40 - 250 Gewichtsteile Ruß pro 100 Gewichtsteile Olefinkautschuk und üblicherweise etwa 20 - 100 Gewichtsteile Ruß pro 100 Teile Gesamtgewicht Olefinkautschuk und Extenderöl. Die Rußmenge, die verwendet werden kann, hängt wenigstens teilweise von der Art des Rußes und der Menge des zur Verwendung kommenden Extenderöls ab. Die Menge des Extenderöls hängt wenigstens teilweise von der Art des Rußes ab. Kautschukarten mit hoher Viskosität sind stärker ölextendierbar.

Die thermoplastischen elastomeren Vulkanisate der Erfindung sind zur Herstellung einer Vielzahl von Gegenständen geeignet, wie Reifen, Schläuche, Riemen, Dichtungen, Formen und geformten Teilen. Sie sind besonders geeignet zur Herstellung von Gegenständen mittels Strangpressen, Spritzverformen und Druckverformen. Sie sind weiterhin geeignet zur Modifizierung von thermoplastischen Harzen, im besonderen Polyolefinharzen. Die Vulkanisate werden mit thermo-

plastischen Harzen unter Verwendung herkömmlicher Mischvorrichtungen gemischt. Die Eigenschaften des modifizierten Harzes hängen von der Menge des eingemischten Vulkanisats ab. Im allgemeinen wird das Vulkanisat in einer solchen Menge verwendet, daß das modifizierte Harz etwa 5 bis 25 Gewichtsteile Olefinkautschuk pro etwa 95 bis 75 Teile Gesamtgewicht Harz enthält.

Es folgt nunmehr eine Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen.

Zur Erläuterung der Erfindung wird für allgemeine Zwecke geeignetes Polypropylen mit geringer Fließfähigkeit (spezifisches Gewicht 0,902, 11 % Dehngrenze) in den in der Tabelle I angegebenen Anteilen mit EPDM-Kautschuk in einem Brabender-Mischer bei 100 Upm mit einer Ölbadtemperatur von 182°C 4 Minuten gemischt, wonach das Polypropylen geschmolzen ist und ein einheitliches Gemisch erhalten wird. Danach darf angenommen werden, daß die Temperatur des Brabender-Mischers der Temperatur des Ölbad es entspricht. Man gibt Zinkoxid (5 Teile) und Stearinsäure (1 Teil) (Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk) zu und setzt das Mischen eine Minute fort. Die Reihenfolge des Mischens kann geändert werden, wobei jedoch alle vorausgehenden Bestandteile im wesentlichen vollständig zugegeben und gemischt sein sollten, bevor die Vulkanisation beginnt. Man gibt Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) und 2-bis(Benzo-

thiazolyl)-disulfid (MBTS) zu und setzt das Mischen eine halbe Minute fort. Dann gibt man Schwefel zu und setzt das Mischen solange fort, bis die maximale Brabender-Konsistenz erreicht ist und mischt dann weitere drei Minuten. Man entfernt das Vulkanisat, stellt auf einer Mühle Felle her, gibt diese in den Brabender-Mischer zurück und mischt bei der oben angegebenen Temperatur zwei Minuten. Man stellt erneut Halbzeug aus dem Vulkanisat auf einer Mühle her und führt dieses dann der Druckverformung bei  $220^{\circ}\text{C}$  zu und kühlt unter  $100^{\circ}\text{C}$  unter Druck, bevor man es entfernt. Die Eigenschaften der geformten Platte bzw. Folie mißt man und hält sie fest, wobei die Werte der verschiedenen Zubereitungen in der Tabelle I angegeben sind. Die Vernetzungsdichte ist ausgedrückt durch das Zeichen  $\vee / 2$ , ausgedrückt in Mol/ml Kautschuk. Die Ansätze 1, 3, 6 und 10 sind Kontrollen, die keine Vulkanisationsmittel enthalten. Die Ansätze 2, 4, 5, 7, 8, 9 und 11 erläutern die Vulkanisate der Erfindung.

Die Werte zeigen, daß die völlig vulkanisierten Vulkanisate der Erfindung dadurch gekennzeichnet sind, daß weniger als 2 Gew.% Kautschuk in Cyclohexan extrahierbar sind, d.h. daß der Gelgehalt größer ist als 98 %, und daß sie höhere Vernetzungsdichten und Zugfestigkeit aufweisen, die mehr als  $100 \text{ kg/cm}^2$  größer sind als die nicht vulkanisierten Kontrollen. Alle Vulkanisate sind als Thermoplaste verarbeitbar und können wieder verarbeitet werden, ohne daß

sie im Gegensatz zu den gewöhnlichen Vulkanisaten irgendeine Regenerierung erforderlich machen. Alle Vulkanisate der Tabelle I sind elastomer, d.h., daß sie die Eigenschaft aufweisen, nach wesentlichem Verformen, kräftig in ihre Ausgangsform zurückzuschnellen. Für den Grad der Verformung, der ein Produkt widerstehen sollte, gibt es für ein Elastomer keine klare Definition, jedoch sollte er im allgemeinen wenigstens 100 % sein.

Tabelle I:



2632654

Tabelle I

Ansatz Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Bestandteile (neben Zinkoxid und Stearinsäure)	Gewichtsteile										
EPDM-Kautschuk	75*	75	70	70	65	60	60	55	45	30	30
Polypropylen	25	25	30	30	35	40	40	45	55	70	70
TMTD	-	0.375	-	0.7	0.65	-	0.6	0.55	0.45	-	0.75
MBTS	-	0.188	-	0.35	0.33	-	0.3	0.28	0.23	-	0.38
Schwefel	-	0.75	-	1.4	1.3	-	1.2	1.1	0.9	-	1.5
Gel, Prozent	-	99.0	60.0	99.6	99.0	67	98.6	98.9	98.6	93	99.5
Aufquelle-Prozent	-	245	543	187	150	316	145	148	106	91	73
$\sqrt{2} \times 10^5$	0	12.3	0	16.4	16.4	0	16.4	16.4	16.4	0	14.5
Zugfestigkeit, kg/cm <sup>2</sup>	11.2	130	19.7	183	256	50.4	248	251	280	145	294
100% Modul, kg/cm <sup>2</sup>	12.6	39.4	20.4	56.9	77.3	49.3	81.6	86.5	115	137	139
Young-Modul, kg/cm <sup>2</sup>	58.3	133	111	222	318	730	593	835	1656	4697	4436
Dehnung, Prozent (Ult. Elongation)	180	480	180	470	460	190	530	550	560	370	580

x Es wird angenommen, daß es sich um ein Terpolymerisat von 55 Gew.% Äthylen, 42,5 Gew.% Propylen und 2,5 Gew.% Dien handelt, wobei die Polydispersität größer ist als 20 und die Mooney-Viskosität 55 (MI-8, 100°C) beträgt. Es wird angenommen, daß der Kautschuk in den Ansätzen 2 - 11 ein Terpolymerisat von 55 Gew.% Äthylen, 40,6 Gew.% Propylen, 4,4% Dien ist, mit einer Polydispersität von 2,5 und einer Mooney-Viskosität von 100 (MI-8, 100°C).

Thermoplastische Vulkanisate, die Ruß und Extenderöl enthalten, sind in der Tabelle II erläutert. Die Bestandteile und das Verfahren sind die gleichen wie bei dem Ansatz 2-11 der Tabelle I, außer daß Ruß (N-327) und paraffinisches Extenderöl (Sunpar 2280) mit dem Kautschuk vor der Zugabe des Polypropylens gemischt werden. Die physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate werden nach dem ASTM-Verfahren D-1708-66 bestimmt. Proben werden auf einer Instron-Prüfvorrichtung mit einer Geschwindigkeit von 2,5 cm/min bis zu einer 30%igen Dehnung und dann mit 25 cm/min zum Bruch gespannt. Alle Vulkanisate sind verarbeitbar. Die Zugfestigkeitsbewertung ist die gleiche wie für die Tabelle I.

Die Werte zeigen, daß sogar Vulkanisate, die große Mengen Extenderöl enthalten, bemerkenswerte Zugfestigkeit aufweisen. Die nicht vulkanisierten Gemische, aus denen die öl-extendierten thermoplastischen Vulkanisate mit Zugfestigkeitswerten unter  $100 \text{ kg/cm}^2$  hergestellt werden, haben sehr geringe Zugfestigkeitswerte und die Zugfestigkeitswerte aller Vulkanisate überschreiten wesentlich die Zugfestigkeit der nicht vulkanisierten Gemische  $60 \text{ kg/cm}^2$ . Durch Änderung des Verhältnisses Olefinmischpolymerisat kautschuk und Polyolefinharz und durch Zugabe von Ruß und Extenderöl kann eine große Breite an härteren Zugfestigkeiten erhalten werden, wobei diese insgesamt in dem verbesserten Bereich liegen. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Vulkani-

sate der Tabelle II wirtschaftlich attraktive Thermoplaste sind. Bei vergleichbarer Härte überschreiten die Zugfestigkeitswerte der thermoplastischen Vulkanisate der Erfindung die der bisher aus ähnlichen Bestandteilen erhaltenen, teilgehärteten Vulkanisate.

Tabelle II:

-24-

609886/1169

Tabelle II

Ansatz Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Bestandteile (neben Zinkoxid und Stearinsäure)	Gewichtsteile												
EPDM-Kautschuk	65	65	65	65	65	65	65	45	45	45	45	35	35
Polypropylen	35	35	35	35	35	35	35	55	55	55	55	65	65
Ruß	26	-	26	26	52	52	52	36	-	36	36	7	7
Extenderöl	-	52	52	104	-	52	104	-	36	36	72	14	42
TMTD	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.45	0.45	0.45	0.45	0.35	0.35
MBTS	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.23	0.23	0.23	0.23	0.175	0.175
Schwefel	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	0.9	0.9	0.9	0.9	0.7	0.7
Zugfestigkeit, kg/cm <sup>2</sup>	301	95	130	77	311	174	97	316	155	235	155	256	177
100% Modul, kg/cm <sup>2</sup>	87	30	32	18	110	39	20	146	65	73	49	109	77
Young's Modul, kg/cm <sup>2</sup>	345	73	75	35	285	65	33	1228	482	236	117	1311	666
Dehnung, %	410	470	470	550	310	400	510	410	550	530	490	570	530
Härte, Shore A	91	69	70	61	93	76	61	98	89	90	74	97	91
Härte, Shore D	34	18	19	12	39	20	14	51	29	33	22	46	34
Dehnungsverformung, % (Tension Set)	11	7	7	5	13	7	6	30	19	16	13	33	24

2632654

2632654

Die Tabelle III erläutert die Fortsetzung der Vulkanisation von teilvulkanisierten Gemischen durch weiteres Mischen mit zusätzlichen Vulkanisationsmitteln und sie zeigt weiterhin, daß dadurch thermoplastische Elastomeren mit wesentlich erhöhter Zugfestigkeit hergestellt werden. Der Kontrollansatz 25 wird hergestellt nach dem Verfahren der Tabelle I, wobei man das gleiche Polypropylen wie in der Tabelle I, jedoch nur begrenzte Mengen von Vulkanisationsmitteln verwendet, die nur ausreichend sind, ein teilvulkanisiertes Vulkanisat zu liefern. Der Ansatz 26 wird hergestellt aus dem teilvulkanisierten Vulkanisat von Ansatz 25, wozu man diesen mit zusätzlichen Vulkanisationsmitteln erneut mischt um die Gesamtmenge der Vulkanisationsmittel auf den angegebenen Gehalt zu bringen und dann weiter vulkanisiert, während man das Mischen in einem Brabender-Mischer insgesamt fünf Minuten bei 180°C fortsetzt. Der Ansatz 27 (eine Kontrolle für Ansatz 28) ist ein im Handel erhältlicher thermoplastischer Kautschuk (TPR), von dem angenommen wird, daß er ein dynamisch teilgehärtetes Gemisch von Olefinmischpolymerisatkautschuk und Polypropylen ist. Ansatz 28 wird hergestellt aus Ansatz 27, wozu man diesen mit den angegebenen Mengen Vulkanisierungsmittel mischt und dann in einem Brabender-Mischer insgesamt fünf Minuten bei 180°C knetet. Den Ansatz 29 (eine Kontrolle für Ansatz 30) stellt man aus einem zur Blasverformung geeigneten Polyäthylen mit einem Schmelzindex von 0,6 g/10 min, spezifischem Ge-

wicht von 0,960, äußerster Dehnung 600 %, her. Den Ansatz 30 stellt man aus dem Ansatz 29 her, wozu man diesen in einem Brabender-Mischer knetet, Vulkanisationsmittel zugeibt und das Mischen dann einstellt, wenn die Vulkanisation beendet ist. Alle Ansätze sind als Thermoplaste verarbeitbar.

Die Ansätze 25 und 26 zeigen, daß die Zug- bzw. Zerreißfestigkeit wesentlich erhöht wird, wenn man das Gemisch von EPDM-Kautschuk mit hoher Polydispersität bis zu einem Ausmaß vulkanisiert, daß der Kautschuk eine Vernetzungsdichte hat, die größer als  $7 \times 10^{-5}$  ist. Die Ansätze 27 und 28 zeigen, daß die Zugfestigkeit wesentlich erhöht wird durch weitere Vulkanisation eines teilvulkanisierten Gemischs mit 91 % Gelgehalt bis zu dem Ausmaß, daß der Gelgehalt 97 % überschreitet. Der Ansatz 30 erläutert ein thermoplastisches elastomeres Vulkanisat von hoher Vernetzungsdichte, das Polyäthylen enthält und zeigt, daß sowohl die Zugfestigkeit als auch der Modul wesentlich im Vergleich zu der nicht vulkanisierten Kontrolle Ansatz 29 erhöht werden.

Tabelle III:

-27-

Tabelle III

Ansatz Nr.	25	26	27	28	29	30
<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>					
Im Handel erhältliches TPR	-	-	100	100	-	-
EPDM-Kautschuk	60*	60*	-	-	60**	60**
Polypropylen	40	40	-	-	-	-
Polyäthylen	-	-	-	-	40	40
Zinkoxid	3.0	3.0	-	3.0	-	3.0
Stearinsäure	0.6	0.6	-	0.6	-	0.6
TMTD	0.15	0.9	-	0.6	-	0.9
MBTS	0.075	0.45	-	0.3	-	0.45
Schwefel	0.3	1.8	-	1.2	-	1.8
Gel, Prozent	92.5	94.5	91.0	99.3	-	-
$\downarrow / 2 \times 10^5$	1.6	>8.5	-	-	0	=15
Zugfestigkeit, kg/cm <sup>2</sup>	83	144	69	150	54	167
100 % Modul, kg/cm <sup>2</sup>	62	72	61	74	46	77
Äußerste Dehnung, Prozent	390	480	200	420	710	610

<sup>x</sup> Es wird angenommen, daß es sich um ein Terpolymerisat von 55 Gew.% Äthylen, 42,5 % Polypropylen und 2,5 % Dien handelt; die Polydispersität ist größer als 20, die Mooney-Viskosität 90 (ML-8, 100°C),

<sup>xx</sup> Es wird angenommen, daß das Material ähnlich ist dem EPDM der Ansätze 25 und 26, außer daß das Terpolymerisat 5 % Dien und 40 % Propylen enthält.

Ein thermoplastisches elastomeres Vulkanisat der Erfindung, hergestellt mit einem nicht schwefelhaltigen Vulkanisierungssystem, das ein Peroxid und Phenylenbismaleinimid (HVA-2) enthält und aus dem gleichen EPDM-Kautschuk wie im Ansatz 1 besteht, ist im Ansatz 34 in der Tabelle IV erläutert. Das Peroxid ist 40%iges Dicumylperoxid (DiCup 40C). Die Ansätze 31 - 33, die die gleiche Art EPDM enthalten, liegen außerhalb der Erfindung. Der Ansatz 31 ist eine Kontrolle ohne Vulkanisierungsmittel und die Ansätze 32 und 33 erläutern die Eigenschaften von nicht ausreichend vulkanisierten Vulkanisaten. Alle Ansätze werden in einem Brabender-Mischer bei 180°C aus Polypropylen mit einem spezifischen Gewicht von 0,905, einer Dehnung von 100 % und bei Verwendung einer Gesamtmischzeit von vier Minuten nach Zugabe der Vulkanisierungsmittel hergestellt. Der Ansatz 34 ist verarbeitbar und zeigt die Herstellung eines verarbeitbaren Thermoplasts unter Verwendung hoher Mengen eines Peroxids-Vulkanisationssystems. Der Ansatz ist völlig vulkanisiert, wie sich dies aus der viel höheren Zugfestigkeit gegenüber den nicht vulkanisierten und nicht ausreichend vulkanisierten Kontrollen ergibt.

Tabelle IV:

-29-



Tabelle IV

<u>Ansatz Nr.</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>
<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>			
EPDM-Kautschuk	62,5	62,5	62,5	62,5
Polypropylen	37,5	37,5	37,5	37,5
DiCup 40C	-	1,68	-	1,68
HVA-2	-	-	2,26	2,26
Zugfestigkeit, kg/cm <sup>2</sup>	52,0	51,3	61,9	113,9
100% Modul, kg/cm <sup>2</sup>	49,2	45,7	58,4	61,2
Young Modul, kg/cm <sup>2</sup>	683	464	987	446
Dehnung, %	210	190	250	360

Die Verwendung von thermoplastischen elastomeren Vulkanisaten der Erfindung als Modifizierungsmittel für ein Polyolefinharz wird durch den Ansatz 37 in Tabelle V erläutert, und das Erreichen ähnlicher Eigenschaften unter Bildung der Vulkanisate in situ ist durch den Ansatz 38 erläutert. Der als "Polypropylen" bezeichnete Bestandteil in den Ansätzen 35, 36 und 38 ist ein Polypropylenhomopolymerisat, mit einem nominalen Schmelzfluß von 0,4 g/10 min, einer Dichte von 0,905 g/ccm bei 22,7°C, 13 % Dehnung bis zur Streckgrenze (elongation at yield) und einer 200%igen äußersten Dehnung und im Ansatz 37 ist das vorausbeschriebene Homopolymerisat ergänzt durch das Polypropylen von Ansatz 7. Der Ansatz 35 ist eine Kontrolle unter alleiniger Verwendung von Polypropylen. Der Ansatz 36 ist eine Kontrolle mit Polypropylen, das 15 Gew.% nicht vulkani-

sierten EPDM-Kautschuk (den gleichen EPDM-Kautschuk wie in Ansatz 7) enthält. Der Ansatz 37 erläutert Polypropylen, das ausreichend thermoplastisches elastomeres Vulkanisat der Erfindung (Ansatz 7 von Tabelle I) zur Bildung einer Zubereitung enthält, die insgesamt etwa 85 Teile Polypropylen und 15 Teile EPDM-Kautschuk enthält. Etwa 25,5 Teile Ansatz 7 (der etwa 15 Teilen EPDM, 10 Teilen Polypropylen und 0,5 Teilen Vulkanisationsmittel entspricht) mischt man mit einer Menge des gleichen Polypropylen, wie in den Ansätzen 35, 36, 38, und erhält die Gesamtmengen von etwa 85 Teilen Polypropylen. Die Gemische werden bei 182°C 8 Minuten in einem Brabender-Mischer gemischt. Der Ansatz 38 erläutert eine Zubereitung ähnlich der von Ansatz 37, wobei jedoch anstelle des Mischens eines Vulkanisats mit Polypropylen, der EPDM-Kautschuk, die Aktivatoren und Vulkanisationsmittel (der gleiche Kautschuk mit Zinkoxid, Stearinsäure und Vulkanisationsmittel wie im Ansatz 7) zu dem Polypropylen zugegeben werden und das Vulkanisat in situ über das Verfahren der Tabelle I hergestellt wird. Die Werte zeigen, daß die Ansätze 37 und 38 verbesserte Zähigkeit und die volle Spannung bis zum Bruch (true stress at break) zeigt keine verbesserte Schlagzähigkeit.

Tabelle V:

Tabelle V

<u>Ansatz Nr.</u>	<u>35</u>	<u>36</u>	<u>37</u>	<u>38</u>
<u>Bestandteile (außer Zink-oxid und Stearinsäure in den Ansätzen 37 u. 38)</u>		<u>Gewichtsteile</u>		
Polypropylen	100	85	85	85
EPDM-Kautschuk	-	15	15 <sup>x</sup>	15
Härtungsmittel	-	-	0,5	0,5
Zugfestigkeit bis zum Bruch, kg/cm <sup>2</sup>	212	191	270	280
100 Modul, kg/cm <sup>2</sup>	203	176	191	204
Dehnung, Prozent	520	570	540	570
Volle Spannung bis zum Bruch, kg/cm <sup>2</sup> <sup>xx</sup> (True stress at break)	1300	1270	1730	1870

<sup>x</sup> Aus Ansatz 7

<sup>xx</sup> Volle Spannung bis zum Bruch ist das Produkt der Zugfestigkeit bis zum Bruch mal dem äußersten Dehnungsverhältnis (ultimate extension ratio)  $\angle$  (äußerste Dehnung (ultimate elongation), %/100) + 17.

Die Herstellung von thermoplastischen elastomeren Vulkanisaten der Erfindung unter alleiniger Verwendung von Peroxid-Vulkanisierungsmitteln ist in der Tabelle VI dargestellt. Es wird angenommen, daß der EPDM-Kautschuk der Ansätze 39 und 40 ein Polymerisat von 58 Gew.% Äthylen, 32,5 Gew.% Propylen und 9,5 Gew.% Dien ist, wobei er eine Polydispersität von 2,4 und eine Mooney-Viskosität von 50 (ML-8, 100°C) aufweist.

Tabelle VI:

-32-

Tabelle VI

<u>Ansatz Nr.</u>	<u>39</u>	<u>40</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
<u>Bestandteile</u>				
Polypropylen	60	60	60	60
EPDM-Kautschuk	40	40	40	40
2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexan	-	0,99	-	0,99
Gel, Prozent	-	98,2	-	95,3
$\sqrt[5]{2} \times 10^5$	0	18,17	0	5,0
Zugfestigkeit bis zum Bruch, kg/cm <sup>2</sup>	60,4	144,8	47,8	90,0
Volle Spannung bis zum Bruch, kg/cm <sup>2</sup>	195,5	646,8	131,5	428,9

Sowohl die Vernetzungsdichte als auch der Prozentsatz Gelgehalt von Ansatz 40 sind ausreichend, um eine wesentliche Erhöhung der Zugfestigkeit zu erreichen. Der EPDM-Kautschuk der Ansätze 41 und 42 ist der gleiche wie der in Ansatz 25. Im Falle von Ansatz 42 ist der Kautschuk nicht wirksam vulkanisiert und es tritt keine wesentliche Erhöhung der Zugfestigkeit auf, da die dynamische Vulkanisierung nicht stattfindet.

Es können auch andere als dynamische Vulkanisierungen der Kautschuk/Harzgemische zur Herstellung der Zubereitungen der Erfindung verwendet werden. Beispielsweise kann der Kautschuk ohne das Harz entweder dynamisch oder statisch völlig vulkanisiert, dann pulverisiert und mit dem Harz bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt und Erweichungspunkt des Harzes gemischt werden. Vorausgesetzt, daß die völlig

vulkanisierten Kautschukpartikel klein, gut dispergiert sind und in einer geeigneten Konzentration vorliegen, werden die Zubereitungen der Erfindung leicht durch Mischen des völlig vulkanisierten Kautschuks und des Harzes erreicht. Es ist demgemäß unter der Bezeichnung "Mischung" ("blend") ein Gemisch zu verstehen, das kleine Kautschukpartikel gut dispergiert enthält. Ein Gemisch, das außerhalb der Erfindung liegt, weil es nur gering dispergierte oder zu große Kautschukpartikel enthält, kann durch Kaltmahlen (zur Verringerung der Partikelgröße unter etwa 50  $\mu$ ) zerkleinert oder pulverisiert und dadurch regeneriert werden. Nach ausreichender Zerkleinerung oder Pulverisierung erhält man die Zubereitung der Erfindung. Häufig ist der Zustand zu geringer Dispersion oder zu großer Kautschukpartikel mit dem bloßen Auge sichtbar und an einer geformten Platte bzw. Folie zu beobachten. Dies besonders bei Fehlen von Pigmenten und Füllstoffen. In einem solchen Falle liefert die Pulverisierung und erneute Verformung eine Folie bzw. ein Fell, in dem Aggregate von Kautschukpartikeln oder große Partikel für das unbewaffnete Auge nicht oder nur gering sichtbar und die mechanischen Eigenschaften wesentlich verbessert sind.

Die voraus aufgezeigten Prinzipien und Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen der Erfindung durch Mischen von vulkanisiertem Kautschuk mit Harz sind durch das fol-

gende Beispiel erläutert. Einhundert Gewichtsteile EPDM-Kautschuk von Ansatz 2 mischt man mit 5 Teilen Zinkoxid, 1 Teil Stearinsäure, 1,5 Teilen Schwefel, 1,0 Teilen TMTD und 0,5 Teilen MBTS und vulkanisiert in einem Brabender-Mischer, den man während dem Mischen auf einer Öltemperatur von 180°C hält. Es tritt eine Vulkanisation ein und man erhält ein vulkanisiertes Produkt. Das Mischen wird etwa 3 Minuten nach dem Vulkanisieren fortgesetzt. Den vulkanisierten, pulverförmigen Kautschuk (der Zinkoxid, Stearinsäure und Vulkanisationsmittel enthält) mischt man in einem Brabender-Mischer mit geschmolzenem Polypropylen, das das gleiche Polypropylen wie im Ansatz 2 ist. Das Gemisch enthält 70,8 Teile vulkanisiertes Kautschukpulver und 35 Teile Polypropylen. Es ist zu beobachten, daß die geschmolzene Masse, wenn sie zwischen kalten Platten verpreßt wird, Partikel oder Aggregate von Partikeln von Kautschuk enthält, die mit dem bloßen Auge erkennbar sind. Dieses Gemisch zerkleinert man dann zu einem feinen Pulver durch Kaltmahlen auf einer sehr engen Walzenmühle. Die pulverisierte Zubereitung mischt man erneut in dem heißen Brabender-Mischer. Es bildet sich erneut eine geschmolzene Masse, die zu einem Fell gemahlen werden kann. Die Zubereitung wird dann wie vorausgehend bei 220°C druckverformt. Die Eigenschaften der verformten Folie, die nur sehr wenige sichtbare Partikel oder Aggregate enthält, sind die von Ansatz 43 in Tabelle VII. Der Ansatz 44 ist eine nicht vul-

kanisierte Kontrolle. Die Festigkeit von Ansatz 43 ist um mehr als  $100 \text{ kg/cm}^2$  größer als die des nicht vulkanisierten Gemischs des Ansatzes 44. Jedoch ist die Festigkeit des Ansatzes 43 nicht so groß wie von Ansatz 5 der Tabelle I, obgleich dies ein ähnlicher Ansatz<sup>o</sup> ist, der aber mittels dynamischer Vulkanisation hergestellt wurde und der 0,5 Teile mehr Schwefel pro 100 Teile Kautschuk enthält. Es darf angenommen werden, daß das dynamische Vulkanisationsverfahren gewöhnlich kleinere dispergierte Kautschukpartikel (geringer als  $1 - 10/\mu$ ) liefert.

Aus den vorausgehenden Ausführungen ergibt sich, daß durch die Verkleinerung von stark vorvulkanisierten Ansätzen, vulkanisierten herkömmlichen Gummiteilen in Form von Ausschuß und ausgebrauchten Gummiteilen einer erneuten Verwendung zugeführt werden können, die sonst normalerweise als Abfall oder bestenfalls als Brennstoff verwendet würden. Der zerkleinerte vulkanisierte Abfall- oder Ausschußgummi kann mit geschmolzenem Harz unter Bildung wertvoller thermoplastischer Zubereitungen gemischt werden.

Tabelle VII:

-36-

609886/1169

Tabelle VII

<u>Ansatz Nr.</u>	<u>43</u>	<u>44</u>
Vulkanisierter EPDM-Kautschuk	70,8 <sup>x</sup>	-
Nicht-vulkanisierter EPDM-Kautschuk	-	65
Polypropylen	35	35
$\sqrt{2} \times 10^5$	ca. 14	0
Zugfestigkeit, kg/cm <sup>2</sup>	147,8	35,9
100 % Modul, kg/cm <sup>2</sup>	69,2	35,5
Young Modul, kg/cm <sup>2</sup>	701	333
Äußerste Dehnung, %	423	192

<sup>x</sup>Der vulkanisierte EPDM-Kautschuk enthält 65 Teile Kautschuk. Der Rest ist Zinkoxid, Stearinsäure und Vulkanisationsmittel.

Wie vorausgehend angegeben, können sich die Anteile der Bestandteile, die thermoplastische Elastomere liefern, etwas mit dem jeweiligen Harz, dem Kautschuk und den ausgewählten Compoundbestandteilen ändern. Die Gemische, aus denen thermoplastische elastomere Vulkanisate der Erfindung hergestellt werden, enthalten etwa 25 bis etwa 85 Gewichtsteile Polyolefinharz und etwa 75 bis etwa 15 Gewichtsteile vulkanisierten Monoolefinmischpolymerisatkautschuk pro 100 Gewichtsteile Harz und Kautschuk und 0 - 300 Gewichtsteile Extenderöl pro 100 Gewichtsteile Kautschuk. Wenn der Anteil Polyolefinharz 75 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile (gesamt) Harz und Kautschuk überschreitet, muß ausreichend Extenderöl vorhanden sein, um in dem Vulkanisat Elastizität beizubehalten. Thermoplasti-



sche elastomere Zubereitungen, die völlig vulkanisierten Kautschuk enthalten, werden immer dann erhalten, wenn  $(W_O + W_R)/W_P$  gleich oder größer ist als 0,33, vorzugsweise 0,50 oder mehr, worin  $W_O$  das Gewicht des Extenderöls,  $W_R$  das Gewicht des Kautschuks und  $W_P$  das Gewicht des Harzes ist. Die Zugabe von Füllstoffen, wie Ruß oder Kautschuk-Extenderöl und Kombinationen der beiden Additive ermöglichen das Compounden von Vulkanisaten der Erfindung mit einem im wesentlichen unbegrenzten Bereich von Eigenschaften. Die Zugabe von Ruß erhöht gewöhnlich die Zugfestigkeit, während die Zugabe von Extenderöl gewöhnlich die Härte und die bleibende Verformung (tension set) verringern. Wie oben angegeben, muß in Gemischen, die hohe Anteile Harz enthalten, ausreichend Extenderöl verwendet werden, damit eine ausreichend kombinierte Menge Kautschuk und Extenderöl vorhanden ist, um thermoplastische elastomere Vulkanisate zu erhalten.

Wenn Füllstoffe wie Ruß oder Siliciumdioxid mit den Gemischen compounded werden, ist es wünschenswert, daß diese Additive mit dem Kautschuk vor dem Mischen des Kautschuks mit dem Harz innig gemischt werden. Es umfaßt eine Ausführungsform der Erfindung zur Herstellung einer thermoplastischen elastomeren mit Füllstoffen versehenen Zubereitung das Mischen bei einer Temperatur zur Erweichung des Harzes von (a) etwa 25 bis etwa 85 Gewichtsteilen

thermoplastischem Polyolefinharz, (b) etwa 75 bis etwa 15 Gewichtsteilen Monoolefinmischpolymerisatkautschuk, und (c) etwa 5 - 300 Gewichtsteilen Füllstoff pro 100 Teile Gesamtgewicht Harz und Kautschuk in der Endzubereitung, wobei (a) gemischt mit einem voraus gebildeten homogenen Gemisch von Kautschuk und Füllstoff und die Mischung dann kontinuierlich bei Vulkanisationstemperatur geknetet wird, bis die Vulkanisation beendet ist. Ein bevorzugtes Verfahren umfaßt das Mischen in der vorausbezeichneten Weise von etwa 35 - 75 Gewichtsteilen Harz pro 100 Teile Gesamtgewicht Harz und Kautschuk und eines vorgeformten homogenen Gemischs von 65 - 25 Gewichtsteilen Kautschuk und etwa 40 - 250 Gewichtsteilen Füllstoff pro 100 Gewichtsteile Kautschuk. Natürlich ist es klar, daß ausreichend Vulkanisierungsmittel zur Bildung einer vulkanisierbaren Kautschukzubereitung vorhanden sein muß. Vorzugsweise gibt man das Vulkanisierungsmittel zu einer Mischung von (a), (b), und (c) zu, wobei es jedoch auch einem vorgebildeten Gemisch von (b) und (c) oder dem Kautschuk allein zugegeben werden kann. Es wird daher eine nicht vulkanisierte, aber vulkanisierbare Zubereitung, die Vulkanisierungsmittel enthält, dadurch hergestellt, daß man das Harz mit einem vorgebildeten Gemisch von Kautschuk und Füllstoff mischt und danach das Gemisch dynamisch vulkanisiert unter Bildung einer thermoplastischen elastomeren mit Füllstoffen versehenen Zubereitung.

Das Mischen von Kautschuk und Füllstoff vor dem Mischen mit dem Harz liefert Vulkanisate mit verbesserten Eigenschaften einschließlich höherer Zugfestigkeit und geringerer bleibender Verformung im Vergleich zu ähnlichen Zubereitungen, die man dadurch herstellt, daß alle drei Komponenten gleichzeitig gemischt werden oder daß man den Füllstoff mit einem voraus gebildeten Gemisch von Kautschuk und Harz mischt. Um verbesserte Eigenschaften zu erhalten, ist es vorteilhaft, wenn Extenderöl in den Vulkanisaten vorhanden ist, das Harz als letztes zuzugeben. Wie vorausgehend ist es wichtig, entweder den Füllstoff mit dem Kautschuk vor dem Mischen des Extenderöls zu mischen oder den Füllstoff und das Extenderöl gleichzeitig mit dem Kautschuk zu mischen. Andererseits kann der Kautschuk mit dem Extenderöl zuerst gemischt werden, wobei gute Ergebnisse erzielt werden, wenn der Kautschuk ausreichende Viskosität aufweist. Es kann daher ein im Handel erhältlicher ölextendierter EPDM-Kautschuk vorteilhaft in dem voraus beschriebenen verbesserten Verfahren zur Herstellung von mit Füllstoffen versehenen Zubereitungen der Erfindung verwendet werden.

Thermoplastische elastomere Zubereitungen der Erfindung werden unter Verwendung der gleichen Bestandteile wie in Tabelle II hergestellt, wobei jedoch höhere Anteile Harz, wie in Tabelle VIII angegeben, verwendet werden. Die Werte zeigen, daß elastomere Zubereitungen bei einer größeren

Harzmenge als 75 Gew.% dann erhalten werden, wenn Extenderöl vorhanden ist. Die Ansätze 45 - 48 zeigen, daß Extenderöl wesentlich die Elastizität der Zubereitungen verbessert. Die Ansätze 49 - 52 zeigen, daß die Gegenwart von Extenderöl den Zubereitungen, die hohe Anteile an Harz enthalten, Elastizität verleihen, während Zubereitungen ohne Extenderöl bedeutend höhere Werte an bleibender Verformung aufweisen.

Tabelle VIII:

-41-

609886/1169

Tabelle VIII

Ansatz Nr.	45	46	47	48	49	50	51	52
Bestandteile (neben Zinkoxid und Stearinsäure)	Gewichtsteile							
EPDM-Kautschuk	25	25	25	25	17.5	17.5	17.5	15
Polypropylen	75	75	75	75	82.5	82.5	82.5	85
Ruß	-	-	37.5	75	-	26.25	52.5	-
Extenderöl	-	50	37.5	50	26.25	26.25	26.25	30
TMTD	0.25	0.25	0.25	0.25	0.175	0.175	0.175	0.375
MBTS	0.125	0.125	0.125	0.125	0.088	0.088	0.088	0.188
Schwefel	0.375	0.375	0.375	0.375	0.263	0.263	0.263	0.75
Zugfestigkeit, kg/cm <sup>2</sup>	337	98	146	116	-174	160	164	145
100 % Modul, kg/cm <sup>2</sup>	159	82	107	72	127	132	143	130
Young Modul, kg/cm <sup>2</sup>	4078	839	1232	709	1990	1940	1860	1997
Dehnung, %	630	270	330	160	440	300	230	290
Härte, Shore D	61	39	45	43	51	54	54	55
Dehnungsverformung, % (tension set, %)	57	36	37	44	53	46	48	53
(W <sub>O</sub> + W <sub>R</sub> ) / W <sub>p</sub>	0.33	1.0	0.83	1.0	0.53	0.53	0.53	0.53

609886 / 1169

- 41 -

2632654

Bestimmte Zubereitungen der Erfindung weisen Widerstandsfähigkeit gegenüber heißem Öl auf, die mit denen vergleichbar sind, wie sie für Neopren-Vulkanisate bekannt sind. Beispielsweise ist der Gewichtsprozentsatz Aufquellen in ASTM Nr. 3 Öl bei 100°C während 70 Stunden der Ansätze 16, 17, 17 - 24 der Tabelle II, 88 bzw. 96, 84, 83, 73, 61, 61 und 51. Es wurde im allgemeinen gefunden, daß je höher die Vernetzungsdichte des Kautschuks, umso höher der Widerstand der Zubereitung gegenüber aufquellendem heißem Öl ist. Es bietet sich demgemäß das Mischen von Polyolefinharz und EPDM-Kautschuk und das völlige dynamische Vulkanisieren des Kautschuks als ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen elastomeren Zubereitungen an, die einen wesentlichen Widerstand gegenüber Aufquellen in Öl aufweisen, wobei dieses Ergebnis unerwartet ist, weil vulkanisierter EPDM-Kautschuk allein nur geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber Ölaufquellen aufweist.

Die Bezeichnung "elastomer", wie sie in der Beschreibung und in den Ansprüchen verwendet wird, bezieht sich auf eine Zubereitung, die die Eigenschaft aufweist, sich kräftig innerhalb von einer Minute auf weniger als 60 % ihrer Anfangslänge zusammenzuziehen, nachdem sie bei Raumtemperatur um das zweifache ihrer Länge gestreckt und eine Minute vor Freigabe gehalten wurde. Besonders bevorzugte Zubereitungen der Erfindung sind Kautschukzubereitungen,

die Dehnungsverformungswerte (tension set) von etwa 50 % oder weniger aufweisen, wobei die Zubereitungen der Definition für Kautschuk, wie in den ASTM-Standardvorschriften V. 28, Seite 756 (D1566) definiert, entsprechen. Besonders bevorzugte Zubereitungen sind Kautschukzubereitungen mit einer Shore-D-Härte von 60 oder darunter oder einem 100%-Modul von  $150 \text{ kg/cm}^2$  oder weniger oder einem Young-Modul unter  $1000 \text{ kg/cm}^2$ .

Wie oben beschrieben, werden die thermoplastischen elastomeren Zubereitungen durch kontinuierliches Kneten einer vulkanisierbaren Zubereitung, bis die Vulkanisation beendet ist, hergestellt. Unter der Bezeichnung "bis die Vulkanisation beendet ist", ist zu verstehen, daß im wesentlichen alle Vulkanisierungsbestandteile so verbraucht sind, daß die Vulkanisationsreaktion im wesentlichen abgelaufen ist, wobei diese Bedingungen im wesentlichen dadurch angezeigt werden, daß keine weitere Änderung in der Konsistenz zu beobachten ist.

Zusammenfassend beinhaltet daher die vorliegende Erfindung thermoplastische Vulkanisate, die Mischungen von Olefinkautschuk und thermoplastischem Olefinharz enthalten, worin der Kautschuk vollständig vulkanisiert ist. Diese Vulkanisate weisen überlegene physikalische Eigenschaften einschließlich verbesserter Zugfestigkeit auf.

Obgleich die Erfindung durch typische Beispiele erläutert wurde, wird sie dadurch nicht eingeschränkt. Es können Änderungen und Modifikationen der Beispiele der Erfindung, die hier nur zum Zwecke der Erläuterung ausgewählt wurden, vorgenommen werden, ohne von dem Erfindungsgedanken abzuweichen.

Patentansprüche:



P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Thermoplastische elastomere Zubereitung, enthaltend eine Mischung von etwa 25 bis etwa 85 Gewichtsteilen thermoplastischem Polyolefinharz und etwa 75 bis etwa 15 Gewichtsteilen vulkanisiertem Monoolefinmischpolymerisatkautschuk pro 100 Teile Gesamtgewicht von Harz und Kautschuk und 0 - 300 Gewichtsteile Extenderöl pro 100 Gewichtsteile Kautschuk, mit der Maßgabe, daß  $(W_o + W_R)/W_p$  gleich oder größer ist als 0,33, worin  $W_o$  das Gewicht des Extenderöls,  $W_R$  das Gewicht des Kautschuks und  $W_p$  das Gewicht des Harzes ist, wobei
- der Kautschuk ein Polymerisat von Monomeren, nämlich von Äthylen und/oder Propylen und wenigstens eines weiteren alpha-Olefins der allgemeinen Formel  $CH_2 = CHR$ , worin R eine Alkylgruppe mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen ist und von Null bis zu einer geringen Menge von wenigstens einem mischpolymerisierbaren Dien ist,
  - die Zubereitung in einem Innenmischer zu einem Produkt verarbeitbar ist, das, nachdem die Harzphase sich im geschmolzenen Zustand befindet, nach Überführen auf sich drehende Walzen einer Kautschukmühle ein im wesentlichen kontinuierliches Fell bzw. Folie bildet, und
  - der Kautschuk bis zu einem solchen Ausmaß vulkanisiert wird, daß er nicht mehr als etwa drei Prozent in Cyclohexan bei 23°C extrahierbaren Kautschuk enthält, oder

2632654

daß die Vernetzungsdichte, bestimmt bei dem gleichen Monoolefinmischpolymerisatkautschuk wie in dem Gemisch, größer ist als etwa  $7 \times 10^{-5}$  Mol/ml Kautschuk.

2. Zubereitung gemäß Anspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t als Gemisch von etwa 25 bis 75 Gewichtsteilen Polyolefinkautschuk und etwa 75 - 25 Gewichtsteilen vulkanisiertem Monoolefinmischpolymerisatkautschuk.

3. Zubereitung gemäß Anspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t durch den Gehalt von etwa 30 bis 250 Gewichtsteilen Extenderöl pro 100 Gewichtsteile Kautschuk.

4. Zubereitung gemäß Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß  $(W_O + W_R)/W_p$  gleich oder größer ist als 0,5.

5. Zubereitung gemäß Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie zwischen 2 bis 250 Gewichtsteile Ruß pro 100 Gewichtsteile Kautschuk enthält.

6. Thermoplastische elastomere Zubereitung, enthaltend eine Mischung von

(a) etwa 25 - 75 Gewichtsteilen thermoplastischem Polyolefinharz, und

(b) etwa 75 - 25 Gewichtsteilen vulkanisiertem Monoolefinmischpolymerisatkautschuk, wobei

- der Kautschuk ein Polymerisat von Monomeren, nämlich

-47-

609886/1169

Äthylen und/oder Propylen und wenigstens einem weiteren alpha-Olefin der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ , worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und von Null bis zu einem geringen Anteil von wenigstens einem mischpolymerisierbaren Dien ist,

- die Zubereitung verarbeitbar ist in einem Innenmischer zu einem Produkt, das nach Überführen mit der Harzphase im geschmolzenen Zustand auf rotierenden Walzen einer Kautschukmühle ein im wesentlichen kontinuierliches Fell oder Folie bildet, mit einer Zugfestigkeit, die um wenigstens etwa  $60 \text{ kg/cm}^2$  größer ist als die der nicht vulkanisierten Zubereitung.

7. Zubereitung gemäß Anspruch 6, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß der Kautschuk bis zu einem Ausmaß vulkanisiert ist, daß entweder die Zubereitung nicht mehr als 3 Gewichtsprozent in Cyclohexan bei  $23^\circ\text{C}$  extrahierbaren Kautschuk enthält, oder daß die Vernetzungsdichte, bestimmt bei dem gleichen Monoolefinmischpolymerisat kautschuk wie in der Zubereitung, größer ist als  $7 \times 10^{-5} \text{ Mol/ml}$  Kautschuk.

8. Zubereitung gemäß Anspruch 6, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß sie nicht mehr als 3 Gew.% in Cyclohexan bei  $23^\circ\text{C}$  extrahierbares Material enthält.

9. Zubereitung gemäß Anspruch 8, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß das Harz Polypropylen und/

2632654

oder Polyäthylen und der Kautschuk EPDM-Kautschuk ist.

10. Zubereitung gemäß Anspruch 9, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß das Harz Polypropylen ist.

11. Zubereitung gemäß Anspruch 10, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Vernetzungsdichte, be-  
stimmt bei dem gleichen EPDM-Kautschuk wie in der Mischung,  
größer ist als  $7 \times 10^{-5}$  Mol/ml Kautschuk.

12. Zubereitung gemäß Anspruch 11, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Mischung etwa 30 bis  
etwa 70 Gewichtsteile Polypropylen und etwa 30 bis etwa  
70 Gewichtsteile EPDM-Kautschuk enthält.

13. Zubereitung gemäß Anspruch 12, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie mittels eines Schwefel-  
Vulkanisierungsmittels vulkanisiert ist.

14. Zubereitung gemäß Anspruch 13, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Vernetzungsdichte  
größer ist als  $1 \times 10^{-4}$  Mol/ml Kautschuk.

15. Zubereitung gemäß Anspruch 14, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Zugfestigkeit um etwa  
 $100 \text{ kg/cm}^2$  größer ist als bei der nicht-vulkanisierten Zu-  
bereitung.

-49-

609886/1169

16. Zubereitung gemäß Anspruch 7, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie bis zu einem Ausmaß vul-  
kanisiert ist, daß die Vernetzungsdichte größer ist als  
 $7 \times 10^{-5}$  Mol/ml Kautschuk.

17. Zubereitung gemäß Anspruch 16, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß das Harz Polypropylen und  
der Kautschuk EPDM-Kautschuk ist.

18. Zubereitung gemäß Anspruch 17, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Mischung etwa 30 bis  
etwa 70 Gewichtsteile Polypropylen und etwa 30 bis etwa  
70 Gewichtsteile EPDM-Kautschuk enthält.

19. Zubereitung gemäß Anspruch 18, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie mit einem Schwefel-  
Vulkanisierungsmittel vulkanisiert ist.

20. Zubereitung gemäß Anspruch 19, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Vernetzungsdichte  
größer als etwa  $1 \times 10^{-4}$  ist.

21. Zubereitung gemäß Anspruch 20, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie eine Zugfestigkeit auf-  
weist, die um etwa  $100 \text{ kg/cm}^2$  größer ist als die vulkani-  
sierte Zubereitung.

22. Zubereitung gemäß Anspruch 6, d a d u r c h g e -

k e n n z e i c h n e t , daß sie Extenderöl enthält.

23. Zubereitung gemäß Anspruch 15, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie Extenderöl enthält.

24. Zubereitung gemäß Anspruch 23, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie etwa 30 bis 250 Gewichts-  
teile Extenderöl pro 100 Gewichtsteile Kautschuk enthält.

25. Zubereitung gemäß Anspruch 24, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie etwa 70 bis 200 Gewichts-  
teile Extenderöl enthält.

26. Zubereitung gemäß Anspruch 6, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Mischung Ruß enthält.

27. Zubereitung gemäß Anspruch 20, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Mischung Ruß enthält.

28. Zubereitung gemäß Anspruch 9, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie zwischen 2 und 250 Ge-  
wichtsteile Ruß pro 100 Gewichtsteile Kautschuk enthält.

29. Zubereitung gemäß Anspruch 22, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie Ruß enthält.

30. Zubereitung gemäß Anspruch 23, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie Ruß enthält.

31. Zubereitung gemäß Anspruch 30, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie 5 - 300 Gewichtsteile  
Extenderöl pro 100 Teile Gesamtgewicht Kautschuk und Ole-  
finharz und 20 - 100 Gewichtsteile Ruß pro 100 Teile Ge-  
samtgewicht Kautschuk und Extenderöl enthält.

32. Zubereitung gemäß Anspruch 8, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Polydispersität des  
Kautschuks vor der Vulkanisierung geringer als etwa 3,5 ist.

33. Zubereitung gemäß Anspruch 16, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Polydispersität des  
Kautschuks vor der Vulkanisierung geringer als etwa 3,5 ist.

34. Zubereitung gemäß Anspruch 1, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie durch dynamische Vul-  
kanisierung eines nicht-vulkanisierten Gemischs hergestellt  
ist.

35. Zubereitung gemäß Anspruch 6, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie durch dynamische Vul-  
kanisierung eines nicht-vulkanisierten Gemischs hergestellt  
ist.

36. Zubereitung gemäß Anspruch 35, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sie zu einem Ausmaß vulkani-  
siert ist, daß sie nicht mehr als 3 Gew.% in Cyclohexan bei

-52-

23°C extrahierbaren Kautschuk enthält, oder daß die Vernetzungsdichte, bestimmt bei dem gleichen Monoolefinmischpolymerisatkautschuk wie in dem Vulkanisat, größer ist als etwa  $7 \times 10^{-5}$  Mol/ml Kautschuk.

37. Zubereitung gemäß Anspruch 35, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß der Kautschuk EPDM-Kautschuk und das Harz Polypropylen ist.

38. Zubereitung gemäß Anspruch 37, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß das Polypropylen in etwa 30 bis etwa 70 Gewichtsteilen und der EPDM-Kautschuk in etwa 70 bis etwa 30 Gewichtsteilen vorhanden ist.

39. Verfahren zur Herstellung brauchbarer Zubereitungen aus vollständig vulkanisiertem Kautschuk, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man den vollständig vulkanisierten Kautschuk zerkleinert und dann diesen Kautschuk mit ausreichend geschmolzenem Harz mischt, um das Gemisch als thermoplastisches Material verarbeitbar zu machen.

40. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen mit Füllstoffen versehenen elastomeren Zubereitung, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man bei einer Temperatur, die ausreichend ist, das Harz zu erweichen, mischt:



- (a) etwa 25 - 75 Gewichtsteile thermoplastisches Harz  
und
- (b) etwa 75 - 25 Gewichtsteile homogenes Gemisch von Kautschuk und Füllstoff, und  
dann das Gemisch kontinuierlich bei Vulkanisationstemperaturen knetet, bis die Vulkanisation abgelaufen ist.

41. Verfahren gemäß Anspruch 40, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß der Füllstoff Ruß ist.

42. Verfahren gemäß Anspruch 41, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß man Extenderöl zugibt.

43. Verfahren gemäß Anspruch 42, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß das Gemisch (b) Extenderöl in einer Menge von 5 - 300 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Kautschuk enthält.

44. Verfahren gemäß Anspruch 43, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß das thermoplastische Harz Polypropylen und der Kautschuk ein Mischpolymerisat von Monomeren, nämlich Äthylen und/oder Propylen und wenigstens eines weiteren alpha-Olefins der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ , worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und von Null bis zu einem geringen Anteil von wenigstens einem mischpolymerisierbaren Dien ist.

45. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen elastomeren mit Füllstoffen versehenen Zubereitung, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man eine nicht vulkanisierte, aber vulkanisierbare Zubereitung, die Vulkanisierungsmittel enthält, dadurch herstellt, daß man bei einer Temperatur, die ausreichend ist, das Harz zu erweichen, mischt:

- (a) etwa 25 - 85 Gewichtsteile thermoplastisches Polyolefinharz,
- (b) etwa 75 - 15 Gewichtsteile Monoolefinmischpolymerisationskautschuk, und
- (c) etwa 5 - 300 Gewichtsteile Füllstoff pro 100 Teile Gesamtgewicht Harz und Kautschuk in der Endzubereitung, worin (a) mit einem vorgebildeten Gemisch von (b) und (c) gemischt wird, und daß man dann das Gemisch kontinuierlich bei Vulkanisationstemperaturen knetet, bis die Vulkanisation beendet ist.

46. Verfahren gemäß Anspruch 45, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß man ein Extenderöl zugibt.

47. Verfahren gemäß Anspruch 45, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß man

- (a) etwa 35 - 75 Gewichtsteile Harz,
- (b) etwa 65 - 25 Gewichtsteile Kautschuk, und
- (c) etwa 40 - 250 Gewichtsteile Füllstoff pro 100 Gewichtsteile Kautschuk mischt.

48. Verfahren gemäß Anspruch 47, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß man als Harz Polypropylen  
und als Kautschuk ein Mischpolymerisat von Monomeren ver-  
wendet, das Äthylen und/oder Propylen und wenigstens ein  
weiteres alpha-Olefin der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ ,  
worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen  
ist und Null bis zu einem geringen Anteil wenigstens ein  
mischpolymerisierbares Dien enthält.

49. Verfahren gemäß Anspruch 48, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß man als Füllstoff Ruß ver-  
wendet.

50. Verfahren gemäß Anspruch 49, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß das Gemisch Extenderöl ent-  
hält.

51. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen ela-  
stomeren Zubereitung, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß man eine nicht vulkanisierte, aber  
vulkanisierbare Zubereitung herstellt, wozu man bei einer  
Temperatur, die ausreichend ist, das Harz zu erweichen,  
mischt:

- etwa 25 bis etwa 85 Gewichtsteile thermoplastisches  
Polyolefinharz und etwa 75 bis etwa 15 Gewichtsteile  
Monoolefinmischpolymerisatkautschuk pro 100 Teile Gesamt-  
gewicht Harz und Kautschuk;

- ein oder mehrere Vulkanisierungsmittel in einer Menge, die ausreichend ist, den Kautschuk bis zu einem Ausmaß zu vulkanisieren, daß nicht mehr als 3 % des Kautschuks in Cyclohexan bei 23°C extrahierbar sind, oder daß die Vernetzungsdichte, bestimmt bei dem gleichen Monoolefinmischpolymerisatkautschuk wie in der Zubereitung, größer ist als etwa  $7 \times 10^{-5}$  Mol/ml Kautschuk, und
- 0 - 300 Gewichtsteile Extenderöl pro 100 Gewichtsteile Kautschuk, mit der Maßgabe, daß  $(W_o + W_R)/W_p$  gleich oder größer ist 0,33, worin  $W_o$  das Gewicht des Extenderöls,  $W_R$  das Gewicht des Kautschuks und  $W_p$  das Gewicht des Harzes ist,

wobei der Kautschuk ein Polymerisat von Monomeren, nämlich Äthylen oder Propylen und wenigstens einem anderen alpha-Olefin der allgemeinen Formel  $CH_2 = CHR$ , worin R eine Alkylgruppe mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen ist und keinem oder einem geringen Anteil von wenigstens einem mischpolymerisierbaren Dien ist, und daß man das Gemisch kontinuierlich bei Vulkanisationstemperatur knetet, bis die Vulkanisation beendet ist, wodurch man eine Zubereitung erhält, die in einem Innenmischer zu einem Produkt verarbeitbar ist, das nach Überführen mit der Harzphase im geschmolzenen Zustand auf rotierende Walzen einer Kautschukmühle, ein im wesentlichen kontinuierliches Fell oder Folie bildet.